

离子注入铜薄膜后的氧化行为

王晓震 王二敏 赵新清

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 为克服铜易氧化造成薄膜电阻增加、机械性能下降的缺点, 采用离子注入技术对铜薄膜表面进行改性研究。离子注入后进行了氧化试验, 并结合 X 射线衍射和卢瑟福背散射进行了分析。结果表明, 离子注入对原有薄膜的电阻影响是很小的; 随注入剂量的增大, 抗氧化能力提高; 离子注入不但改善了铜薄膜的抗氧化能力, 而且氧化行为及氧化层的结构也发生了变化, 未经注入的铜薄膜形成的氧化铜以 Cu_2O 为主, 注入后氧化铜则为 Cu_2O 和 CuO 的复合结构。离子注入提高了铜薄膜抗氧化性能。

关键词: 离子注入; 氧化; 铜; 铬

中图分类号: TG146 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(1999)04-0022-05

铜相比铝具有很低的电阻率($1.7\mu\Omega \cdot \text{cm}$)和很强的抗电迁移能力, 是最有希望替代铝成为新一代超大规模集成电路用的金属化材料^[1~4]。但铜存在易氧化和介电材料的连接性能差等问题。铜和铝不同, 在空气中很容易氧化, 并且不能象铝那样形成自我保护的氧化膜以防止进一步氧化。铜的氧化一方面降低了铜薄膜的机械性能, 同时也显著增加薄膜的电阻, 因此铜薄膜表面的钝化保护对该材料能否用于超大规模集成电路具有重要意义。为了克服铜薄膜的氧化问题, 人们也提出了一些解决的途径, 如合金化处理^[5~8]、在铜膜的表面沉积氮化物保护层^[5]和难熔金属进行合金化处理^[9~11]。需要指出, 铜的电阻率对合金元素含量非常敏感, 1at% 溶质元素将会使铜合金的电阻率增加数 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 而很少的合金元素加入量又不能对铜合金的抗氧化性能有较大的提高。如果使得合金元素(如 Cr, Mg 或 Al 等具有抗氧化并有选择氧化特征的元素)富集在铜薄膜的表面层, 而下面仍然是纯铜, 那么合金元素既可提高薄膜的抗氧化性能, 又不会对薄膜的电阻率有很大影响。采用金属蒸汽强流离子弧进行高效浅层离子注入则是实现这一构想的一种可行方法。

1 试验方法

首先在单晶硅(111)基片上热生长厚度约为 100nm 的非晶 SiO_2 , 然后用电子束真空蒸镀的方法在 SiO_2 的表面制备厚度约 800nm 的铜薄膜(纯度为 99.99%)。设备的真空度为 10^{-5} Pa 的量级, 工作真空度不小于 10^{-4} Pa, Cr、Al 和 Mg 元素的离子注入在 MEVVA 源

收稿日期: 1999-05-21; 修订日期: 1999-06-20

作者简介: 王晓震(1965-), 男, 工程师

上进行, 其工作真空度为 6×10^{-3} Pa。在注入过程中, 为了达到自退火的效应, 不对样品采用冷却。MEVVA 源的引出电压为 40kV。在保持束流密度 50 mA/cm^2 不变的情况下, 注入剂量在 $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17}$ 离子/ cm^2 之间变化。注入前后的样品在 300 的空气中氧化不同的时间 (5 ~ 120min), 以考察注入对铜薄膜氧化行为的影响。用 X 射线衍射确定薄膜的相组成和相结构。薄膜氧化前后的形貌在扫描电子显微镜 (SEM) 上进行观察, 用能谱色散分析仪 (EDAX) 分析注入元素的相对含量。薄膜的电阻用四探针法测量。用卢瑟福背散射技术 (RBS) 分析薄膜氧化后的元素深度分布。

2 试验结果

2.1 注入离子在铜薄膜中的分布

图 1 注入 Cr^+ 离子量为 2×10^{17} Cr 离子/ cm^2 的 Cu 薄膜样品的 RBS 谱。

根据图 1 上 Cr 元素的峰位, 可以判断出 Cr 主要富集在 Cu 薄膜的表层。40kV 的引出电压将使得离子的注入深度不超过 Cu 薄膜表面层的 80nm。EDAX 分析表明, 在注入剂量为 2×10^{17} Cr 离子/ cm^2 时, 整个铜薄膜层的 Cr 含量为 1.45at% (1.2wt%) 左右。如果考虑注入损耗, 这和根据剂量所计算的结果基本吻合。

2.2 离子注入前后铜薄膜的电阻

表 1 是离子注入前后铜薄膜的方块电阻, 可以看出, 薄膜离子注入前后的方块电阻没有出现明显的变化。

表 1 离子注入前后铜薄膜的方块电阻值

Table 1 Sheet resistance of the copper thin films before and after implantation ($\text{m}\Omega$)

Implantation dose / atom · cm^{-2}		0	1×10^{16}	5×10^{16}	2×10^{17}
Implanted ion	Cr	22	22.4	23.8	25.6
	Mg	22	22.3	23.2	24.6
	Al	22	22.5	24.1	25.8

2.3 铜薄膜氧化后表面相组成

不同注入剂量的铜薄膜氧化后的表面组成见图 2。从图中可以看出, 未注入和低注入剂量的铜薄膜氧化后形成了较多的 CuO_2 , 而 CuO 的量却较少。高剂量离子注入在相同的

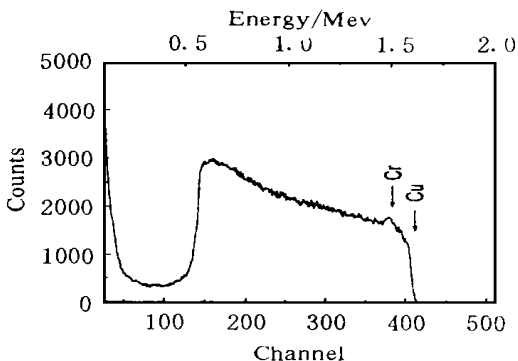


图 1 Cr^+ 注入剂量为 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 的 Cu 薄膜样品的 RBS 谱

Fig. 1 RBS spectrum of copper films implanted Cr^+ ion in dose of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$

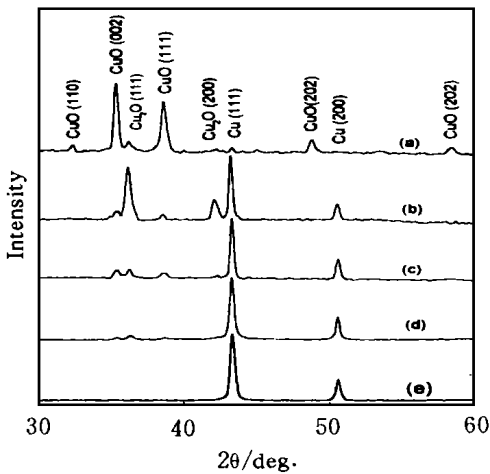


图2 注入不同剂量 Cr^+ 的 Cu 薄膜氧化 30min 后的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of the copper thin films oxidized for 30 minutes after implanted different dose of Cr^+ ions
(a) 0; (b) $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$; (c) $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$;
(d) $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$; (e) without oxidation

氧化条件下将形成较多的 CuO 。

2.4 铜薄膜氧化后的表面形貌

扫描电子显微镜对铜薄膜表面的氧化形貌观察表明, 未经注入的铜薄膜的表面为粗大的氧化铜晶粒, 结构松散, 并有空洞存在。随着注入剂量的增加, 铜薄膜表面氧化铜晶粒逐渐细化, 其薄膜表面致密性也明显增强, 如图3所示。

3 结果分析

离子注入时的温升对注入的薄膜有自退火效应, 但是铬原子并不会因此与铜的深层原子进行互扩散。这是因为 $\text{Cu} \sim \text{Cr}$ 的混合热为正值, 它们为互不相溶的合金系统^[12]。正的混合热构成它们之间原子互扩散的阻力。从电导方面来讲, Cu 薄膜表层的高电阻区域和下面的纯 Cu 层相互并联, 其总的电阻取决于低电阻的非注入层电阻的数值。由于这个性质, 注入后的铜薄膜的电阻率不会

有较大的提高。 Mg 和 Al 虽然和 Cu 存在端际固溶体, 但是铬和镁注入于铜薄膜后亦未发现薄膜电阻的明显提高。这可能和它们的趋肤效应有关^[7]。

铜的氧化是一个铜和氧的扩散过程, 因此任何影响它们扩散的因素都将会对氧化的速率和氧化物的形成构成影响。无疑铜薄膜表层大量异质原子的存在将会影响铜薄膜的氧化行为。在铜氧化时, 铜的扩散占主导地位。在氧化的初始阶段, 表面铜原子的氧化容易进行, 铜的扩散很充分, 从而形成了富铜的氧化铜相 Cu_2O 。后来, 合金元素和先形成的 Cu_2O 层都会阻碍铜离子向外迁移, 这有利于在 Cu_2O 的外层生成富氧的 CuO 相。从注入前和注入不同剂量的 Cr 后, 在空气中氧化 30min 的 X 光衍射图中可以看出, 低的注入剂量有利于 CuO_2 的生成, 而 CuO 的量却较少。和低注入剂量相比, 高的剂量在相同的氧化条件下将形成较多的 CuO , 这是因为, 高剂量的 Cr^+ 在氧化过程中, 严重阻碍了铜原子的扩散, 降低了铜氧化的速度。由此可见, 注入明显地改善了铜薄膜的抗氧化性能, 注入剂量对于氧化物的层结构也有明显的影响。随着注入剂量的提高, 其抗氧化能力有所增强。

扫描电子显微镜对铜薄膜表面的氧化铜形貌的观察表明, 离子注入的铜薄膜表面氧化铜晶粒细化, 随着注入剂量的增加, 其致密性也明显增强, 这和注入的合金原子阻碍铜氧化时铜原子的扩散有关。因为, 金属的氧化是一个氧化物的形核和核心长大的过程。单位时间形成核心的数目(形核率)可以表示为,

$$N = N_0 \exp(-Q/RT)$$

其中 N 为形核率, N_0 是单位体积(或摩尔)的潜在核心数目, ν 为晶格振动频率, Q 为激活能, T 是温度, R 为气体常数。从上式可以看出, 单位时间内的形核率是基本不变的常数。由于注入的合金原子能有效地阻止铜原子的扩散, 从而使得形核的时间延长。这样形核率便显著地增加了, 因此, 注入合金元素后表面的氧化铜晶粒更细。

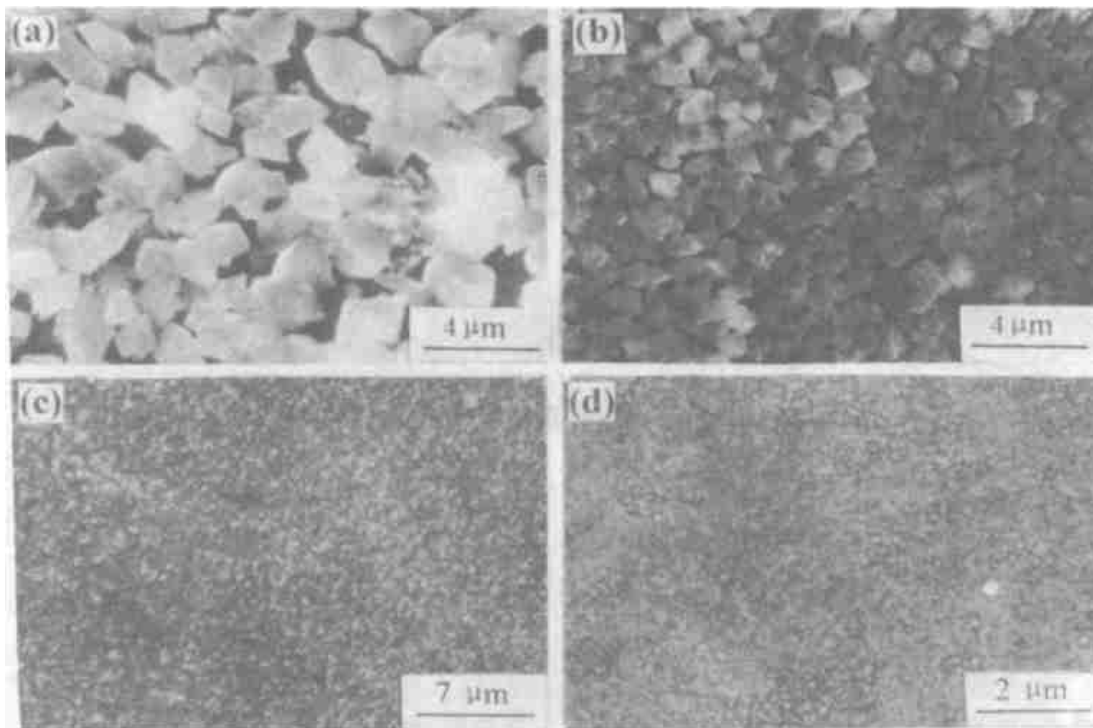


图 3 注入不同剂量的 Cr 的铜薄膜氧化 30min 后的表面形貌

(a) 0; (b) 1×10^{16} ; (c) 2×10^{17} ; (d) 注入后未经氧化

Fig. 3 Morphologies of the copper thin films oxidized for 30 minutes after implanted different dose of Ca^+ ions

(a) 0; (b) 1×10^{16} ; (c) 2×10^{17} ; (d) without oxidation after implantation

4 结论

注入 Cr、Mg 和 Al 离子到铜薄膜的表面层能有效地提高铜薄膜的抗氧化能力, 而对薄膜电阻的影响很小。注入不但改善铜薄膜的抗氧化能力, 而且也影响氧化铜的结构和表面形态。

未经注入的铜薄膜形成的氧化铜以 Cu_2O 为主; 注入后氧化铜则为 Cu_2O 和 CuO 的复合结构。和未经注入的铜薄膜表面的粗大氧化铜晶粒相比, 注入后薄膜表面形成的氧化铜晶粒得到显著地细化。

参考文献:

- [1] LI J, BLEWER R, MAYER J W. MRS Bull, 1993, 18
- [2] HARPER J M E, COLGAN E G, HU C-K, et al. MRS Bull, 1994, 19: 23
- [3] LI J, SEIDEL T E, MAYER J W. MRS Bull, 1994, 19: 15
- [4] WANG S Q, SUTER S, HOEFLICH C, et al. J Appl Phys, 1993, 73: 2301
- [5] LI J, MAYER J W. J Appl Phys, 1991, 70: 2820
- [6] DING P J, LANFORD W A, HYMES S, et al. J Appl Phys. , 1994, 75: 3627
- [7] DING P J, LANFORD W A, Hymes S, et al. Appl Phys Lett, 1994, 65: 1778
- [8] LANFORD W A, DING P J, WANG W, et al. Thin Solid Films, 1995, 262: 235
- [9] LI J, MAYER J W, DIAMAND Y S, et al. Appl Phys Lett, 1992, 60: 2986
- [10] ADAMS D, ALFORD T L, THEODORE N D, et al. Thin Solid Films, 1995, 262: 199
- [11] LI J, MAYER J W. MRS Bull, 1993, 18: 52
- [12] BOER F R DE, BOOM R, MATTENS W C M, et al. Cohesion in Metals, North-Holland Physics Publishing, Netherland, 1988

Oxidation behavior of copper thin films by ion implantation

WANG Xiao-zhen WANG Er-min ZHAO Xin-qing

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: In order to inhibit the oxidation induced rising in resistance and degradation of mechanical performance of copper thin films, ion implantation was employed for modification of the copper thin film surface. X-ray diffraction and Rutherford Back Scattering techniques were adopted to investigate and analyze the oxidation characteristics of the films. It is indicated that ion implantation has insignificant effect on the rising in electrical resistance. In addition, the oxidation resistance increase with the increasing in dose of ion implantation. It was observed that the oxidation behavior of copper thin films was changed due to the ion implantation. After implantation, the oxide consists of Cu_2O and CuO , instead Cu_2O prior to implantation.

Key words: ion implantation; oxidation; copper; chromium